

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Attachm't 3

(11)Publication number : 03-183602

(43)Date of publication of application : 09.08.1991

(51)Int.Cl.

C01B 17/90
C01B 13/10
H01L 21/304

(21)Application number : 02-221440

(71)Applicant : ALAMEDA INSTR INC

(22)Date of filing : 24.08.1990

(72)Inventor : DOBSON JESSE C

(30)Priority

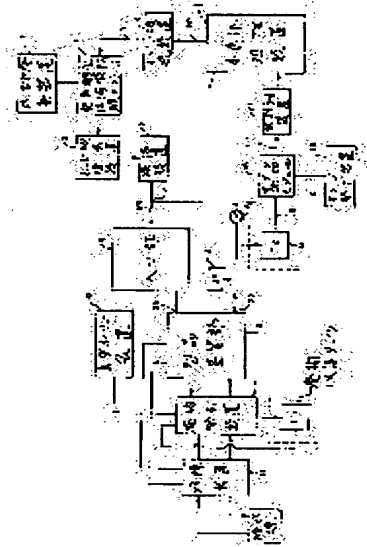
Priority number : 89 398074 Priority date : 24.08.1989 Priority country : US

(54) APPARATUS AND METHOD FOR CHEMICALLY PURIFYING AND REPRODUCING VERY PURE OXIDANT SOLUTION CONSISTING OF SULFURIC ACID AND OZONE USED FOR CHEMICAL PROCESS AT PROCESS CENTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable advantageous distillation by reducing the amount of water added to the oxidant solution by obtaining very pure sulfuric acid separated from water, etc., by distilling a waste oxidant solution removed from the process center and introducing ozone therein.

CONSTITUTION: A waste oxidant solution (S) from, for example, a semiconductor processing device which contains waste sulfuric acids, O₃, water, heavy metal contaminants, and particulates is treated by an O₃ destruction device 2 and the remaining O₃ after the treatment by the device 1 is destroyed. After a test module 3 decides whether or not the solution S is properly reprocessed, it is sent to an entrance part 8 through a fluoride removing device 4 and a filter device 6, discharged to an article distillation device 9 after the temperature is stabilized, and then reduced in pressure and elevated in temperature. Sulfuric acid purified by the device 9 is received by a tank 14 according to an analysis from a quality confirmation device loop 13 or recirculated. The sulfuric acid in the tank 14 is sent to an O₃ addition module 16 and mixed with O₃ from an O₃ production device 15 to obtain the purified oxidant solution.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

(Translation)

Citation 3: JP3-183602A

Title: DEVICE AND METHOD FOR CHEMICALLY PURIFYING AND REGENERATING
SUPERPUR OXIDE SOLUTION CONSISTING OF SULFURIC ACID AND OZONE FOR
USE IN CHEMICAL TREATMENT AT TREATMENT CENTER

Applicant: Arameda Instrument, Inc., US

A gas product (pure H_2SO_4) passes through a pipe 104 and enters a tubular shell (e.g., a glass jacket) of a condenser C1. In the tubular shell, the gas product is cooled by a cooling medium flowing through a coil 275 of the condenser C1 so as to be liquefied. Then, the product is stored in a lower part of the condenser C1.

⑫ 公開特許公報(A)

平3-183602

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)8月9日

C 01 B 17/90
13/10
17/90
H 01 L 21/304

3 4 1

A 7508-4G
D 6939-4G
R 7508-4G
Z 8831-5F

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全20頁)

⑭発明の名称 処理センターにおいて化学的処理に用いられる硫酸およびオゾンで
構成されている超純粋な酸化体溶液を化学的に精製および再生する
装置および方法

⑯特 願 平2-221440

⑰出 願 平2(1990)8月24日

優先権主張 ⑱1989年8月24日⑲米国(US)⑳398074

⑳発 明 者 ジェス・シイ・ドブソ アメリカ合衆国 94618 カリフォルニア州・オークラン
ン ド・61エステイ ストリート・385
㉑出 願 人 アラメダ・インストラ アメリカ合衆国 94566 カリフォルニア州・プレザント
メンツ・インコーポレ ン・サーバンティーン レイン・1075
ーテッド
㉒代 理 人 弁理士 山川 政樹 外3名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

処理センターにおいて化学的処理に用いられる
硫酸およびオゾンで構成されている超純粋な酸
化体溶液を化学的に精製および再生する装置お
よび方法

2. 特許請求の範囲

(1) 廃物酸化体溶液を処理センターから除去す
る手段と、

前記廃物酸化体溶液に含まれている水から H_2SO_4
を分離する手段と、

粒子および溶解している不純物を前記 H_2SO_4
から除去するために蒸留する手段と、

前記 H_2SO_4 を超純粋の凝縮された H_2SO_4 の
流れに凝縮する手段と、

前記オゾンを生じ、前記オゾンを前記 H_2SO_4
中に導入して、前記プロセスセンターにおいて使
用する前記超純粋な酸化体溶液を生ずる手段と、
を備える処理センターにおいて化学的処理に用い
られる硫酸(H_2SO_4)およびオゾン(O_3)で構成

されている超純粋な酸化体溶液を化学的に精製お
よび再生する装置。

(2) 廃物酸化体溶液を出すための出口を有し、
汚染された H_2SO_4 を含んでいる廃物酸化体溶液
を受け、汚染物質と微粒子および水を穏やかに沸
騰させる入力フラスコ手段と、

第1の蒸留手段であつて、この第1の蒸留手段
は、前記廃物酸化体溶液を受けるために前記入力
フラスコ手段の前記出口へ結合された入口と、塔
充填手段を充填されている第1の塔へ結合されて
いる気体出口と、前記第1の蒸留手段内の前記廃
物酸化体溶液を加熱して水および他の穏やかに沸
騰する汚染物質を前記廃物酸化体溶液から蒸発さ
せ、濃縮された酸を生ずる第1の加熱手段と、前
記第1の塔を通じて滴下させられる還流液を受け
て前記第1の蒸留手段内で H_2SO_4 が失われるこ
とを遅らせる前記第1の塔内の入口と、前記濃縮
された酸のための前記蒸留手段からの原料出口と
を有する前記第1の蒸留手段と、

第2の蒸留手段であつて、この第2の蒸留手段

は、前記濃縮された酸を受けるために前記原料出口へ結合される入口と、前記第2の蒸留手段内の前記濃縮された酸を加熱して、ほぼ純粋な H_2SO_4 を第2の塔を通じて蒸発させ、前記第2の蒸留手段内に酸廃物スラッジを残す第2の加熱手段と、前記ほぼ純粋な H_2SO_4 を凝縮するために凝縮装置へ結合され、ほぼ純粋な H_2SO_4 を供給する第1の出口と、前記酸廃物スラッジを前記第2の蒸留手段から除去するための第2の出口とを有する前記第2の蒸留手段と、

前記第1の蒸留手段と前記第2の蒸留手段へ結合され、前記微粒子が前記酸廃物スラッジ中に残るように、前記第1の蒸留手段と前記第2の蒸留手段内の運転圧を低くする真空発生手段と、

オゾンが発生するオゾン発生手段と、

このオゾン発生手段へ結合され、前記オゾンを通じた前記ほぼ純粋な H_2SO_4 中に導入するオゾン導入手段と、

前記酸廃物スラッジを前記第2の蒸留手段から第2の出口を通じて除去する廃物収集タンクと、

ら蒸発させ、濃縮された酸を生ずる第2の加熱手段と、前記濃縮された酸を供給するための原料出口とを有する前記第1の蒸留手段と、

第2の蒸留手段であつて、この第2の蒸留手段は、前記濃縮された酸を受けるために前記原料出口へ結合される入口と、前記濃縮された酸を加熱して、ほぼ純粋な H_2SO_4 を第2の塔を通じて蒸発させ、前記第2の蒸留手段内に酸廃物スラッジを残す第2の加熱手段と、前記ほぼ純粋な H_2SO_4 を凝縮するために凝縮装置の管状殻へ結合され、ほぼ純粋な H_2SO_4 を供給する第1の出口と、前記酸廃物スラッジを前記第2の蒸留手段から除去するための第2の出口とを有する前記第2の蒸留手段と、

前記第1の蒸留手段から逃れた前記水を受けるために前記第1の蒸留手段の前記原料出口へ結合される第1の入口と、前記酸廃物スラッジを受けるために前記第2の蒸留手段の前記第2の出口へ結合される第2の入口とを有し、かつ冷却剤が中を流れる第2のコイルを含む冷却手段と、塔充填

を備え、前記穏やかに沸騰する汚染物質と水は前記第1の蒸留手段の前記第1の塔を通つて前記気体出口から出、オゾンを混合された前記ほぼ純粋な H_2SO_4 は半導体処理運転のための半導体処理装置において使用される、前記半導体処理装置における半導体処理運転から汚染されている H_2SO_4 を含んでいる廃物酸化体溶液を再処理するための半導体処理装置における酸再処理装置。

(3) 廃物酸化体溶液を加熱するための第1の加熱手段と、前記廃物酸化体溶液を出すための出口を有し、汚染された H_2SO_4 を含んでいる前記廃物酸化体溶液を受け、汚染物質と微粒子および水を穏やかに沸騰させる入力フラスコ手段と、

第1の蒸留手段であつて、この第1の蒸留手段は、前記廃物酸化体溶液を受けるために前記入力フラスコ手段の前記出口へ結合された入口と、塔充填手段を充填されている第1の塔へ結合されている気体出口と、前記第1の蒸留手段内の前記廃物酸化体溶液を加熱して前記水および他の穏やかに沸騰する前記汚染物質を前記廃物酸化体溶液か

手段を充填された第3の塔と、この第3の塔を通つて滴下させられる廃酸を受ける入口とを含む熱交換器と、

前記第1の蒸留手段と前記第2の蒸留手段内を真空にするために結合され、前記ほぼ純粋な H_2SO_4 の前記微粒子を減少させるために、前記第2の蒸留手段内を真空にする真空発生手段と、

オゾンが発生するオゾン発生手段と、

前記オゾンを通じた前記ほぼ純粋な H_2SO_4 中に導入するオゾン導入手段と、

を備え、前記汚染物質は前記第1の塔と、前記第1の蒸留手段の酸霧解消手段を通つて前記第1の蒸留手段から逃げ、前記第1の塔はその第1の塔を通じて滴下させられる還流液を受けて前記第1の蒸留手段内で H_2SO_4 が失われることを遅らせる入口を有し、前記凝縮装置は、前記管状内を流れるほぼ純粋な H_2SO_4 を冷却するために、内部に冷却剤を流す第1のコイルを有し、半導体処理装置における半導体処理運転から汚染されている硫酸($H_2H_2O_4$)を含んでいる廃物酸化体溶液を再処

理するための半導体処理装置における酸再処理装置。

(4) 化学的処理センターにおける化学的処理に用いられる酸化体溶液の少くとも一部を取出す工程と、

その取出した酸化体溶液を蒸留して粒子および溶解している不純物を除去し、 H_2SO_4 を生ずる工程と、

オゾンが発生し、そのオゾンの前記 H_2SO_4 中に導入して前記化学的処理センターにおいて使用する超純粋な H_2SO_4 を生ずる工程と、
を備える、化学的処理センターにおける化学的処理に用いられる超純粋な硫酸(H_2SO_4)およびオゾンを含む超純粋な酸化体溶液を再生し、かつ再精製する方法。

(5) 汚染されている H_2SO_4 と、穏やかに沸騰する汚染物質と、水と、微粒子とを含んでいる廃物酸化体溶液を半導体処理装置から、前記廃物スラッジを加熱する第1の加熱手段を有する入力フラスコ手段に受け、前記廃物酸化体溶液を前記入力

う工程と、

前記第3の加熱手段により前記濃縮された廃物酸化体溶液を加熱し、その濃縮された廃物酸化体溶液からほぼ純粋な H_2SO_4 を第2の塔を通じて蒸発させ、前記第2の蒸留手段内に酸廃物スラッジを残す工程と、

前記ほぼ純粋な H_2SO_4 の蒸気が前記第2の塔の中と、その第2の塔へ結合されている第2の酸霧解消装置の中に上昇した護でほぼ純粋な H_2SO_4 液体を集め、凝縮手段内で凝縮させる工程と、

前記第1の蒸留手段と前記第2の蒸留手段の内部の運転圧を低くする真空を、前記第1の蒸留手段と前記第2の蒸留手段へ結合されている真空発生手段により発生させる工程と、

前記運転圧を調節することにより前記ほぼ純粋な H_2SO_4 蒸気の密度を低くし、前記ほぼ純粋な H_2SO_4 蒸気の前記微粒子の終端速度を低くして、それらの微粒子が前記酸廃物スラッジ中に残るようにすることにより前記ほぼ純粋な H_2SO_4 蒸気の前記微粒子を減少させる工程と、

フラスコ手段の出口から出す工程と、

前記廃物酸化体溶液を受けるために前記入力フラスコ手段の前記出口へ結合された入口と、ガラス環で構成されている塔充填手段を充填されている第1の塔へ結合されている気体出口と、前記第1の塔の出口へ結合されている第1の酸霧解消手段と、第2の加熱手段とを有する第1の蒸留手段内で前記廃物酸化体溶液の1回目の蒸留を行う工程と、

水が前記廃物酸化体溶液から蒸発させられて濃縮された廃物酸化体溶液を生ずるように前記第1の加熱手段により前記廃物酸化体溶液を加熱する工程と、

前記濃縮された廃物酸化体溶液のための原料出口を有する前記第1の蒸留手段内での H_2SO_4 の蒸留を遅らせるために前記第1の塔の還流入口を通じて滴下される液体を還流させる工程と、

前記濃縮された酸を受けるために前記第1の蒸留手段の出口へ結合される入口と、第3の加熱手段を有する第2の蒸留手段内で2回目の蒸留を行

う工程と、
オゾンが発生し、そのオゾンの前記ほぼ純粋な H_2SO_4 中に導入する工程と、

前記第2の蒸留手段からの前記酸廃物スラッジを第2の原料出口を通つて廃物収集タンクの中を除去する工程と、

を備え、オゾンが導入された前記ほぼ純粋な H_2SO_4 を半導体処理装置において使用する、半導体処理装置における半導体処理運転からの汚染されている硫酸(H_2SO_4)を含んでいる廃物酸化体溶液を再処理する方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は溶液および酸化体の再処理に関するものであり、更に詳しくいえば、半導体級硫酸およびオゾンを得るために、硫酸(H_2SO_4)とオゾン(O_3)を含む廃物酸化体溶液の二重蒸留再処理に関するものである。

〔従来の技術〕

半導体製造産業は H_2SO_4 または、過酸化水素(H_2O_2)、過硫酸塩アンモニウム($(NH_4)_2$

S_2O_3 ）、またはパーオキシジスルフィク酸(PDSA) ($H_2S_2O_5$) のような酸化体に組合わせた H_2SO_4 のような酸化体溶液を用いる。 H_2SO_4 と酸化体のそれらの組合わせは「ピランハ酸(pirana acid)」としばしば呼ばれている。半導体集積回路製造産業においては、ウェハーと、フォトレジストのようなストリップ有機物質とを洗浄するために、半導体処理装置においてそれらの組合わせが用いられる。用いられた酸(「廃酸」)は処理操作の後で通常捨てられる。

環境についての関心と、経済的な問題、および処理生産性の向上のために廃酸の再処理が引き合うようになってきた。しかし、そのような酸を、不純物および微粒子が非常に少い、半導体級規格まで、とくに半導体処理工場において再処理することは、1988年8月12日で出願された未決の米国特許出願第07/231,849に開示されている再処理装置のような高度な装置を必要とする困難な作業である。硫酸再生装置のための別の技術が米国特許第4,828,660号明細書に開示されてい

いて良く知られている。たとえば米国特許第4,828,660号明細書を参照されたい(この米国特許に開示されている技術においては、 H_2SO_4 再処理装置内の H_2SO_4 の超純粋な流れから超純粋なPDSAが発生される)。PDSAを H_2SO_4 へ加える時には、PDSA製造の性質のために十分な量の水が酸化体溶液へ加えられる。酸化体溶液中のその水は再処理装置に大きい負荷をかける。というのは、廃物酸化体溶液から水を除去せねばならないからである。

上記酸化体に加えて、半導体集積回路の製造において洗浄および精留作業のために H_2SO_4 に組合わせて使用するためにオゾンが良い酸化体であることが判明している。特許出願公告昭和57年第180132号を参照されたい。オゾンを H_2SO_4 へ加えることは溶液に多量の水を加えることは含まない。しかし、オゾンは加熱された硫酸(通常用いられるより低い精留温度においてさえも)中に溶解したままではなく、したがって半導体処理工場において用いられる硫酸浴において十分なオ

る。半導体製造現場における再処理装置は、酸化体が半導体処理工場において用いられているならば、硫酸と酸化体の組合わせから硫酸を再生してリサイクルせねばならない。この目的のためのどの再処理装置もこの酸化体を供給する必要がある。

H_2SO_4 に加えて酸化体を含んでいるこの解決技術においては、精留作業または洗浄作業を、 H_2SO_4 単独で用いる時より低い温度で行うことができる。精留温度が低いことは使用時に発生される腐食性蒸気の量が少なくなるから有利である。また、酸化体は炭素と反応して二酸化炭素を生ずることにより溶液から炭素を除去して、ウェハーに付着することがある炭素を除去する。

[発明が解決しようとする課題]

酸化体溶液を使用することの利点のために、再処理技術は超純粋な H_2SO_4 に加えてある種の酸化体を半導体処理工場に供給することが望ましい。 H_2SO_4 とPDSAを含む超純粋な酸化体溶液を半導体処理工場に供給するために超純粋なPDSAを H_2SO_4 に付加することが H_2SO_4 再処理装置にお

ズン活動を維持すると同時に、周囲の領域内でオゾンの濃度を低く保つことが困難である。それらの問題はウェハー洗浄用の酸化体としてオゾンを使用時する作業を複雑にしていたから、再処理装置には酸化体としてオゾンを使用しなかつた。再処理装置において再生する酸化体溶液にオゾンを使用することにはいくつかの欠点がある。オゾンは有機化合物を侵し、再処理前に有機化合物が除去されなければそれらの有機化合物を腐食することにより再処理装置の信頼性を低下させるおそれがあることが知られている。オゾンは化学的に非常に活性であるから、再処理装置により用いられるどの分析作業も妨害することがある。また、オゾンは有毒であるから、周囲の作業環境内ではオゾン濃度を低く保たなければならない。

[課題を解決するための手段]

この明細書においては、半導体ウェハーまたは他の超純粋な洗浄、精留あるいはエッチング処理から廃酸または廃酸化体溶液を再処理し、 H_2SO_4 とオゾンを含む超純粋な酸化体溶液を供給する二

重蒸留再処理装置および方法について説明する。

廃酸化体溶液は半導体処理装置から除去されてオゾン破壊装置へ送られる。このオゾン破壊装置はほとんど全てのオゾンを経酸化体溶液から除去する。除去された経酸化体溶液は二重蒸留により再処理されることにより、製品 H_2SO_4 の純度を半導体級規格に適合するまで高くする。更に、二重蒸留法は製品の純度を高くする。圧力を低くすると圧力と温度の間の比例関係を採用できるから有利である。圧力が低くなると物質の沸点が低くなるから、より安全な温度を維持できる。

1 回目の蒸留においては、蒸留フラスコが比較的低濃度（典型的には 80～95 %）の H_2SO_4 の沸点において運転させられる。しかし、この 1 回目の蒸留において H_2SO_4 が失わないようにするために、低濃度の硫酸を蒸留フラスコ手段の塔を通じて滴下し、気体状 H_2SO_4 を蒸留蒸気から除去する。

低沸点の化合物を蒸留混合物から除去し、酸の濃度が適切であれば、その蒸留混合物を第 2 の蒸

クルする。低い処理温度という安全な条件に加えて、数多くの温度センサと、安全を脅やかすなどの問題も指示する液位計とにより装置は維持される。そのような問題が起きた時、および製品の品質が仕様から外れた時に多数の警報器が作動させられる。

この装置はオゾン発生装置も含む。好適な実施例において発生されたオゾンを、半導体処理作業へ送る前の精製された H_2SO_4 へ加えて、超純粋な酸化体溶液を供給する。半導体処理作業から出た経酸化体溶液をオゾン破壊装置（たとえば廃液に紫外線を照射する装置）で処理することにより、廃液中に残っているオゾンを破壊し、それからその経酸化体溶液を再処理装置で処理して、余分な紫外線が作業環境内に放出されることを防止し、オゾンにより再処理装置の性能が低下したり、分析装置による分析作業が妨害されたりするおそれをなくす。

本発明の装置および方法はループ内で通常連続して運転することにより、半導体処理装置から廃

留フラスコ手段へ送る。この点で、濃縮された原料を H_2SO_4 の沸点まで加熱する。その H_2SO_4 の沸点は、第 2 の蒸留フラスコ手段の内部の圧力が約 5 トルまで低くされているために、その H_2SO_4 の沸点は低くなっている。温度が低いと製品 H_2SO_4 と、沸点がより高い金属不純物との間の化学的活性度の違いが大きくなり（すなわち、 H_2SO_4 の化学的活性度と、より高い沸点の金属不純物の活性度の差が大きくなる）、したがって、それらの不純物のレベルが低くなつて純粋な製品が得られる。この二重真空蒸留は有利であるが、大気圧蒸留も効果的である。

H_2SO_4 の蒸気が第 2 の蒸留フラスコ手段から出るにつれて少量の第 2 の蒸留フラスコの内容が連続して、または定期的に装置から受けタンクを通じて除去される。第 2 の蒸留フラスコ手段からの H_2SO_4 蒸気は凝縮装置により液化する。必要なものを完備した再循環させられる冷却剤装置が凝縮装置に設けられる。製品の質が求められている仕様に合わなければ、再処理装置は更にリサイ

クル酸化体溶液を連続的に除去し、かつ経酸化体溶液をオゾン破壊装置および二重蒸留により連続的にリサイクルして、高い純度の酸を再生する。その酸をオゾンと混合して高度に精製された酸化体溶液を得る。その酸化体溶液を半導体処理装置へ連続的に戻す。

本発明の方法と装置により、汚染物微粒子の終端速度が 2 回目の蒸留段階における真空中で低下させられるから、従来の技術よりも純度の高い H_2SO_4 が得られる。 H_2SO_4 再処理装置に組合われたオゾン発生および導入手段は、半導体処理装置においてただちに使用できる超純粋な酸化体溶液を得られる。更に、2 回目の蒸留段階を真空中で行うことにより、 H_2SO_4 の蒸発温度を低くできる。したがって、本発明の装置においては従来の装置よりも安価な機器と優れたシールを利用できる。蒸留温度が低いために機器の損耗とが減少し、したがって機器の信頼度が向上する。

この明細書においては、半導体ウェハーの洗浄、ストリッピング、またはエッチング工程からの廃

棄酸化体溶液を再処理し、オゾンと H_2SO_4 を含む超純粋な酸化体溶液を供給する二重蒸留再処理装置および方法について説明する。本発明を完全に理解できるようにするために、以下の説明においては、特定の温度、圧力、材料等のような特定の事項の詳細について数多く述べてある。しかし、そのような特定の詳細事項なしに本発明を実施できることが当業者には明らかであろう。その他の場合には、本発明を不必要に詳しく説明して本発明をあいまいにしないようにするために、周知の技術および装置については説明しない。

〔実施例〕

第1図には廃棄酸化体溶液再処理装置の概略が示されている。廃 H_2SO_4 と、オゾンと、水と、重金属汚染物および微粒子を含む廃棄酸化体溶液(「原料」)が半導体処理装置1から出る。好適な実施例においては、原料をオゾン破壊装置2において処理して、半導体処理装置1において処理した後で残っているオゾンを破壊する。それからその原料を廃棄酸化体溶液試験モジュール3に送

ン添加モジュールにおいてはオゾン発生装置15からのオゾンを精製した H_2SO_4 と混合して、半導体処理装置における半導体処理作業に使用するための精製された H_2SO_4 とオゾンの混合物(精製された酸化体溶液)を生ずる。また、製品蒸留装置9から蒸発した水と液状廃酸と、重金属汚染物および微粒子(「スラッジ」)を廃物除去装置10へ除去する。スラッジを廃物除去装置10内のスラッジだめから廃物収集タンク(「T-3」)へ排出する。

冷却剤装置11は必要なものを全て備えている装置であつて、製品蒸留装置9の凝縮装置内の冷却剤の温度を変えるために用いられる。給水源16が廃物除去装置10の熱交換器へ水を供給する。

真空ポンプ装置12が製品蒸留装置9および廃物除去装置10内のある構造を真空にする。ポンプ装置12は前準備装置8へも連結されるが、連結された管は装置を掃気するためにだけ作動させる。その理由は、先に述べたように、前準備装置8は大気圧にあるからである(製品蒸留装置9内

つて、その原料が再処理装置の最低の要求に適合するかどうかを判定する。原料がそれらの要求に適合しなければ、その原料を外部の廃棄装置4へ送る。原料が再処理装置の諸要求に適合すれば、この実施例においては原料をふつ化物除去装置5へ送り、その後で、濾過器F14を含んでいる伊過装置は6と管101を通じて前準備装置(「入口部」)8へ送る。その入口部において温度を安定させる。入口部には液位制御器と温度センサも設けられる。受けフラスコ内で指定温度および指定液位に達すると、原料を製品蒸留装置9へ排出させる。圧力を低くし、温度を更に上昇させるのはこの再処理段階中である。連結部9bの前は運転を大気圧で行う。

製品蒸留装置9から精製された H_2SO_4 (「製品」)を、品質確認装置ループ13からの分析に応じて、受けタンク14へ除去し、または(弁V8を開くことにより)連結部17においてリサイクルさせる。精製した H_2SO_4 を受けタンク14からオゾン添加モジュール16へ送り、そのオゾ

の構造はほぼ真空である)。

本発明の方法と装置を完全に説明するためには、求められている装置およびその動作を詳しく説明する必要がある。したがつて、第1部はこの装置の動作の詳しい説明であり、始動動作、正常な動作、自動リサイクリング動作および品質確保のような次の動作をカバーするものである。

第 1 部

装置の一般的な構成

第2～11図を参照して、弁V1～V24を選択的に開閉して気体と液体の流れる向きと、最終的な行先を制御する。弁V1～V24の開閉による流れの調節に加えて、第6図の管108に取付けられている流量測定装置(「流れモニタ」と示されている)のような流量測定装置により流量を監視できる。弁V1～V24は、装置を系統的に停止させるためにユーザーが使用できる一連の別々のスイッチ、またはスイッチの組合わせにより手動で制御できる。

異常な条件または危険な条件を指示するために、

液位計および温度センサを装置の警報器に組込むことができる。温度センサとしては温度を予め設定された熱電対とすることができ、かつ所定の温度に達した時に加熱装置を停止するように、加熱装置の停止機構とインターフェイスできる。更に、温度センサは、加熱装置の利用者により設定される温度を自動的に維持する加熱装置の一体部分とすることができる。その加熱装置は市販されている。本発明の装置で利用される液位計は通常の市販されている液位計（たとえば音響／超音波液位計または光学的液位計）である。温度モニタおよび液位計により利用者は装置が希望のレンジ内にあるかどうかを連続的に調べることができる。

次に、数台のポンプが示されている第4図、第6図、第7図、第8図を参照する。第4図、第6図、第7図に示されているポンプP1～P4は簡単な供給ポンプである。たとえば、第4図に示されているポンプP1を用いて入力フラスコF1への原料供給を駆動できる。第6図に示されているポンプP2を用いて熱交換器HE1の出口から液状

わかるであろう。液体は1つの容器から次の容器へ重力により送られ、ポンプが示されていないことがわかるであろう。たとえば二重蒸留再処理装置による供給により容器D1から容器D2へ送り、スラッジ塔255からパージ塔F4へ送る機構を構成する。

A. 前準備系装置

第2a図と第2b図はオゾン破壊装置2の詳細な表現を示す。廃棄酸化体溶液（「原料」）を通常の任意の手段（たとえばポンプまたは重力供給）により半導体処理装置1から弁V301と管90により除去する。その管90は半導体処理装置1を出てオゾン破壊装置2へ向かう。管90はテフロン（Teflon）（登録商標）またはカイナル（Kynar）（登録商標）その他の任意の類似材料のような耐食性材料から製作できるパイプ手段で構成できる。第1～11図に示されている他の管も、テフロン（Teflon）（登録商標）または通常のホウケイ酸ガラス（たとえばバイレックス（Pyrex）（登録商標））で製作できるパイプ手段である。

H₂SO₄を吸収塔AD1の頂部まで駆動する。第6図に示されているポンプP3を用いて、たまたつている廃酸の廃物収集タンクへ送る。第7図に示すようにポンプP4は単段ロータリポンプとすることができ、必要なものを完備している装置に冷媒を循環させるためにそのポンプP4を使用できる。それらのポンプは通常の市販されているポンプである。

5番目のポンプP5が第8図に示されている。このポンプは装置を5～10トルの圧力レベルまで排気するために必要とされる。この排気は、この実施例における油ポンプのような簡単な通常の真空ポンプを用いて行うことができる。

ノード（たとえばノード1）は種々の図の間の相互連結点を単に示すものであつて、この明細書を読む人の便宜のために示しているものである。たとえば、第4図のノード1は第5図のノード1へ連結されるから、第4図のフラスコ1からの廃棄酸化体溶液がパイプ手段（「管」）102を通じて第1の蒸留フラスコ手段D1へ送られることが

それらのパイプ手段は種々の部品（フラスコ、蒸留装置等）を連結するために用いられる。第2図に示されている、廃棄酸化体溶液を受けるために管90へ連結される、好適なオゾン破壊装置2は廃棄酸化体溶液に紫外線を照射して、処理後に残っているオゾンを破壊する。その紫外線装置は市販されており、オゾンを破壊することが周知である波長（通常は280～300nm）で動作させられる。第2a図に示すように、好適なオゾン破壊装置2は紫外線装置336と、280～300ナノメートルの適切な波長である紫外線に対して透明で、紫外線を受けるために紫外線装置336の近くに位置させられるパイプ手段90aを含む。パイプ手段90aは適切な波長の紫外線に対して透明な材料から製作され、典型的には、第2a図に示されているように管90と91の間に連結されるパイプ手段のためには石英ガラスを使用できる。パイプ手段90aを通るオゾンの破壊を容易にするために、パイプ手段90aを通常の加熱装置（たとえばパイプ手段90aの部分に巻かれる加熱テープ）に

より加熱できる。実際には、廃棄酸化体溶液が浴を出た後でほとんどのオゾンが破壊されるから、パイプ手段90aの内部での処理は残っているオゾンを破壊するのに十分である。しかし、オゾンが少しでも再処理装置に達することを阻止するために、第2a図に示されているオゾン破壊装置の代りに第2b図に示されている別の実施例を用いることにより別の対策を講ずることができる。

第2b図に示されている別のオゾン破壊装置2は紫外線装置336と、管91から廃棄酸化体溶液を受けるタンク335と、このタンク335を囲む気密容器332とを含む。この気密容器332は空気入口333と空気出口334との2つの開口部を有するが、それ以外は気密である。空気入口333は大気へ連結され、適当なダクトを介して建物の外部の場所で大気に連結できる。空気出口334は適当なダクトを介して、市販されているオゾン破壊装置へ連結される。市販されているオゾン破壊装置の一例として、アメリカ合衆国アリゾナ州フェニクス・ノース40番通り3840(3840 North

40th Ave., Phoenix) 所在のオゾン・リサーチ・アンド・イクイップメント・コーポレーション(Ozone Research and Equipment Corporation)製のOREC CDM-OT シリーズオゾン触媒破壊モジュールがある。それらのオゾン破壊装置は容器332から空気出口334を通じてオゾンを含んでいる空気を取り出し、きれいな空気を空気入口333を通じて容器332の中に導入する。紫外線装置336は廃棄酸化体溶液中のオゾンを破壊し、タンク335から出たオゾン(もしあれば)は空気出口334を通じてオゾン破壊装置の中に入れられ、そこで破壊される。オゾンを破壊された空気はそのオゾン破壊装置から大気中へ放出される。タンク335内の廃棄酸化体溶液中に溶解しているオゾンの破壊を容易にするために、そのタンク335を通常の加熱装置(たとえばタンクを囲む加熱マントル)で加熱できる。次に原料をタンク335から管91を通つて廃棄酸化体溶液試験モジュール(第3図)へ送る。

この廃棄酸化体溶液試験モジュールは保持タン

クと分析試験器を含む。保持タンクはポンプP7から廃棄酸化体溶液を受ける。その保持タンクは試験のための溶液を供給するために分析試験器へ連結される。原料は H_2SO_4 の濃度について通常試験する。その試験は導電度測定または密度測定のような周知の技術を用いて行うことができる。原料はふつ化物、硝酸塩、金属その他のイオンの含有率についても試験できる。それらの測定は、イオン選択電極、イオンクロマトグラフ、または原子吸収のような市販の装置で行うことができる。原料が再処理装置の所定の最低要求(たとえば処理装置の運転パラメータに適合する硫酸の十分に高い濃度(たとえば、好適な実施例では93%以上)、およびイオン不純物の十分に低い濃度)に適合しないとすると、その原料は重力により管91を通じて外部廃棄装置4へ排出させる。原料を外部廃棄装置4へ捨てる時には、弁V24を開き、弁V23を閉じる。

原料が所定の仕様に適合すれば、弁V24を閉じ、弁V23を開いて、原料を入口部8内のポンプP1

により管93とふつ化物除去装置5へ送る。ふつ化物は、活性化されたアルミナ粒子を充填された床のような市販の装置により除去できる。この点でふつ化物を除去することにより再処理装置のガラス部品と石英部品を保護できる。次に原料を濾過装置6を通じて送る。この濾過装置6内の濾過器F14の濾過器の100ミクロン穴寸法をこえる大きな粒子を除去する。それらの粒子を除去することにより再処理装置が損傷を受けたり、不必要に劣化させられることを防ぐ。

第4図は第1図の入口部8の詳しい表現を示す。好適な実施例では穴寸法が100ミクロンである第1の濾過器F14は、原料中の大部分の粒子を除去する。もちろん、1回目の蒸留段階における処理のような、後の処理において生ずる粒子を除去することはできない。より小さい穴寸法にすると製品の純度が向上するが、濾過器の保守作業をより頻繁に行うことが必要となる。

弁V9と第1の受けフラスコF1(入口フラスコ手段)の間に簡単なポンプP1が設けられる。

第1の受けフラスコF1は任意の耐熱および耐食材料で製作できるが、好適な実施例においてはホウケイ酸ガラス（たとえばバイレックス（登録商標）ガラス）が用いられる。フラスコ手段F1を温度および液位センサのような液位センサと温度センサへ連結すると有利である。廃棄酸化体溶液を管101から弁V9を通じて第1の受けフラスコF1へ送る。第1の受けフラスコF1内の廃棄酸化体溶液を、この実施例では加熱マントルのような加熱装置H1で加熱する。フラスコF1の内部の廃棄酸化体溶液の温度を約175℃に維持するのが普通である。フラスコF1へ取付けられている液位センサと温度センサにより液位と温度を監視し、調節する。

B. 製品蒸留装置

第5図に示されている装置は第1図の製品蒸留装置9を含む。第1の受けフラスコF1から弁V1を通じて出た原料を、管102を通じて蒸留容器D1（第1の蒸留装置）へ送り、この実施例では加熱マントルのような加熱装置H2でその蒸留容器を

半導体処理作業により水が発生されることはほとんどないから、蒸留容器D1に対する熱負荷は大幅に減少する。また、蒸留容器D1で蒸発せられる水は少いから、従来の再処理装置と比較して、蒸留容器D1の上部から失われる H_2SO_4 蒸気の量は少い。

蒸留容器D1の上部には気体出口が含まれる。この気体出口には充填された蒸留塔DC1がぶせられる。すなわち、蒸留塔に塔充填手段PM1が充填される。レッシングリンクまたはガラスビーズのような他の適当な塔充填材も使用できる。逆流液体（たとえば脱イオン水）のための入力管23aが蒸留塔DC1の上部の塔充填材より上で、酸霧除去装置M1の下側に設けられる。この酸霧除去装置M1へ管103が連結される。酸霧除去装置M1を使用することは有利であるが、蒸留容器D1の運転のためには不用である。逆流液体を入力管23aから放出させ、充填されている塔DC1の上および中を通つて滴下させる。脱イオン水源を真空中に保ち、弁V19aとV19bへ連結する。脱イオン水

加熱する。加熱装置H2は典型的には自動調節加熱装置であつて、その温度が、使用者により設定される温度と、温度センサからの出力とを基にして制御される。そのような加熱装置は市販されている。加熱装置H2は温度センサにより指定された温度たとえば（セ氏約93.3～149℃（カ氏200～300°F）の範囲）まで蒸留容器D1を定期的に加熱する。第1の蒸留塔に対する熱負荷は廃棄酸化体溶液中の水の量に大きく依存する。従来の廃棄酸化体溶液再処理装置においては、酸化体を H_2SO_4 に添加することには、十分な量の水を加えることが含まれる。たとえば米国特許第4,828,660号明細書を参照されたい。その米国特許明細書には、超純粋な H_2O を、面処理装置から直接とつた超純粋な H_2SO_4 の流れに加えることにより、PDSEA酸化体が発生されることが開示されている。本発明においては、酸化体としてオゾンを添加しても十分な量の水が酸化体溶液に添加されることにはならない。酸化体により酸化体溶液に水が加えられることがほとんどなく、かつ

を弁19aと19bを通じて入口管23aへ供給する。塔DC1の最上部に酸霧除去装置M1とともに設けられている蒸気出口は、管103を介して第6図の廃棄物廃棄装置10へ連結される。酸霧除去装置M1は蒸気から粒子を除去する、すなわち、凝縮を行わせなくする霧化防止器であつて、蒸留混合物から希望の蒸気だけを廃物除去装置10へ入れるようにする。酸霧除去装置M1は粒子と凝縮された水滴を、蒸留容器D1から出る水蒸気から除去するために、ガラスウールまたはその他の適当な手段で構成される。蒸留容器D1の管SL1は、部分的に精製された H_2SO_4 を含む蒸留混合物を弁V2と管107を通じて第2の蒸留容器D2へ送り、したがつて第1の蒸留容器と第2の蒸留容器の間の送りを慎重に調節するための手段を構成する。蒸留容器D1と塔DC1はバイレックス（登録商標）のようなホウケイ酸ガラスで製作できる。

第2の蒸留容器（第2の蒸留装置）D2は第1の蒸留容器D1に類似する。第2の蒸留容器D2は第1の蒸留容器D1の温度より高い温度まで蒸留

混合物を加熱する、加熱マントル H2 のような加熱装置の中にも設けられる。取付けられている温度センサ 402 を用いて第 2 の蒸留容器 D2 の内部の温度を監視および制御する。第 2 の蒸留容器 D2 の入口が管 107 へ連結される。第 2 の蒸留容器 D2 には蒸留塔 DC2 がかぶせられる。第 1 の蒸留容器 D1 の塔とは異り、蒸留塔 DC2 の上部には脱イオン水滴下入力管は設けられない。しかし、蒸気出口が設けられ、この蒸気出口は酸霧除去装置 M2 を介して凝縮装置 C1 の管状殻へ連結される。弁 V3 を開いた時に、第 2 の蒸留容器 D2 の内部に残っているスラッジ混合物を第 2 の蒸留容器 D2 の底の近くに設けられている出口と管 105 を通じて、第 6 図の廃物除去装置へ放出させる。弁 V3 は定期的に開放でき（それにより第 2 の蒸留容器 D2 の内部のスラッジ混合物を定期的に放出する）、または連続して（部分的に）開いて、第 2 の蒸留容器 D2 の蒸留容器 D2 の内部のスラッジ混合物を少しずつ常に放出させることができる。

気体状の製品（純粋の H_2SO_4 ）が管 104 を通つ

器手段 HE1 を第 2 の蒸留容器 D2 に対して位置させる。スラッジのレベルを、スラッジ塔 255 へ取付けられている液位センサにより慎重に監視し、弁 V3 を開閉することにより制御できる。スラッジ塔 255 は吸収塔 AD1 も含む。好適な実施例においては吸収塔 AD1 の充填材はラシヒリングであるが、レッシングリングまたはガラスビーズのような他の適当な充填材 PM2 も使用できる。

管 105 を通つて熱交換器手段 HE1 に入るスラッジは熱交換器手段 HE1 のコイル 256 の上側を通つて、コイル 256 の中を流れる冷媒により冷却される。熱交換器手段 HE1 のコイル 256 の中に冷却水が充される。その冷却水は、第 7 図に示されている熱交換器手段 HE1 により温度調節される閉ループを（管 115a と 115b を通つて）流れる。正常な蒸留処理中はスラッジ塔の内部で真空の下にあるスラッジが熱交換器手段 HE1 の管状殻の中に集まる。そのスラッジをバージ塔 F4 へ定期的に排出する。そのバージ塔の内部も正常な蒸留処理中は真空である。蒸留を行つている間に（第 1 の蒸留

て凝縮装置 C1 の管状殻（たとえばガラスジャケット）の中に入り、そこで、凝縮装置 C1 のコイル 275 を流れる冷媒により液体状態になるまで冷却し、凝縮装置 C1 の下側部分にためる。たまつた製品は前製品容器フラスコ F2（第 9 図）の中へあふれる。あふれた製品は逆止め弁 CV1 と、弁 V4 を通つて前製品容器フラスコ F2 に入る。第 2 の蒸留容器 D2 と、塔 DC2 と、凝縮装置 C1 とはバイレックスガラス（登録商標）のようなホウケイ酸ガラスで製作できる。

C. 廃物除去装置

廃物除去装置 10 が第 6 図に示されている。この廃物除去装置はバージ塔 F4 と、熱交換器手段 HE1 を含むスラッジ塔 255 で構成される。スラッジ塔 255 は蒸留塔 CC1 から管 103 を通じて、凝縮装置 C1 から管 110 を通じて、凝縮装置 C1 から管 110 を通じて、第 2 の蒸留容器 D2 から管 105 を通じてそれぞれ入力を受ける。熱交換器手段 HE1 が蒸留フラスコ D2 と弁 V3 を充すことにより制御されるレベルまで熱交換器手段を充すことができるようにするようにして、熱交換

容器 D1 と、第 2 の蒸留容器 D2 と、凝縮装置 C1 と、スラッジ塔 255 は真空状態にある）、弁 V11 を閉じ、バージ塔 F4 を（弁 V14 を閉じ、弁 V13 を開くことにより）の内部を大気圧にし、それから一時的に開かれている弁 V12 と CV4 を通つて、ポンプ P3 によりスラッジをバージ塔 F4 から廃物収集タンクの中へ送りこむことにより、バージ塔 F4 を排出できる。蒸留を行つて、バージ塔 F4 が真空状態にある間に、弁 V11 を開くことにより、バージ塔 F4 をスラッジ塔 255 から充填できる（弁 V14 を開き、弁 V13、V15、V13 を閉じることによりバージ塔 F4 を真空状態に保たれる）。

逆流液体入口 23b が吸収塔 AD1 の内部の充填材 PM2 の上方に位置させられる。熱交換器手段 HE1 の出力（典型的には液状廃酸）を弁 V11 から取出し、ポンプ P2 により管 108 を通つて吸収塔 AD1 の上部へ送る。その吸収塔においては液状廃酸を充填材 PM2 を通つて滴下させ、気化している物質を凝縮させる。凝縮した物質は熱交換器手段 HE1 を通つて戻る。これにより、スラッジ塔 255 の

G. オゾン発生および添加装置

第10図はオゾン発生装置15を示す。このオゾン発生装置15は、オゾンを発生するために、アーク放電法または電気化学的セルを使用できる。このオゾン発生装置はアーク放電法または電気化学的セルを用いることができる。オゾン発生装置は、たとえば、ピーシーアイ・オゾン・アンド・オゾン・リサーチ・アンド・イクイップメント・カンパニー (PCI Ozone and Ozone Research and Equipment Company) から市販されている。アーク放電法の場合には、管120を通じてオゾン発生装置15へ送られるのは超純粋な酸素である。また、アーク放電法の場合には、オゾン添加モジュール16からのリサイクルされた酸素は、管122を通じて酸素ガス供給管120へ加える。電気化学的セルの場合には、管120を通じて送られる原料は超純粋の脱イオン(DI)水である。いずれの場合にも、オゾン発生装置15は酸素中に超純粋なオゾンの流れを発生し、そのオゾンは、オゾン添加モジュール16へ連結されている管

オゾン注入装置である。この注入装置20はオゾンと酸素を製品収集タンク14から超純粋な H_2SO_4 の流れに注入する。この実施例においては、オゾンを製品収集タンク14の下流側に注入する。端においては、注入装置は処理装置1に設けることができ、ストリップすなわち洗浄される半導体ウェハーがその処理装置において処理される(たとえば、特許出願公告昭和62年第69612号を参照されたい)。この端においては、ウェハーと、オゾン注入装置とウェハーの周囲とからのオゾン泡とを保持するために用いられる処理装置1のタンクの底にオゾン注入装置は置かれる。全ての実施例においては、処理装置1から逃げるオゾンを集めるために、処理装置1の上に負真空フードを置くと有用である。そのようなフードは種々の物を入手できる。フードの通気出口は市販のオゾン破壊モジュール(たとえば、OREC CDM-OTシリーズモジュール)へ連結できる。

オゾン添加モジュール16のいずれかの実施例によりオゾンを添加した後で、超純粋な H_2SO_4

121を通じてオゾン発生装置121を出る。

第11a図と第11b図はオゾン添加モジュールの好適な別の実施例を示す。第11a図において、タンク18へ超純粋な H_2SO_4 が管116を通じて供給する。その超純粋な H_2SO_4 を製品収集タンク14から、ポンプ、または窒素のような超純粋な不活性ガスにより、管116を通じて送る。オゾンはオゾン発生装置15から管121を通つてタンク18に入る。オゾンは H_2SO_4 とタンク18により泡立てる。この泡立ては H_2SO_4 溶液のオゾンによる飽和点まで行うことが好ましい。残っているオゾンをオゾン破壊装置19で処理して純粋な O_2 を生ずる。このオゾン破壊装置はオゾンに適切な波長の紫外線(280~300nm)を照射するのであつて、市販されている。オゾン発生装置15が原料ガスとして O_2 を用いるアーク放電発生装置であれば、純粋な O_2 の流れを管122を通じてオゾン発生装置15へリサイクルさせる。

第11b図はオゾン添加モジュールの別の実施例を示す。このオゾン添加モジュールはインライン

とオゾンで構成されている製品酸化体溶液を半導体処理装置1へ送つて、ウェハーの洗浄すなわちストリップングに使用する。洗浄効果すなわちストリップング効果を高めるために、第1図に示す前処理装置21において酸化体溶液を処理できる。その処理は、酸化体溶液を加熱すること、酸化体溶液に紫外線を照射することの少くとも一方で構成できる。それら両方の処理により、酸化体溶液の洗浄特性すなわちストリップング特性の効果が高められる。あるいは、前処理装置21の機能を半導体処理装置1で行うことができる。

第 II 部

動作

A. 始動

この装置を最初に設定され、または完全にバージおよび冷却されると、装置を動作温度および動作圧力にするためにはおよそ数時間(たとえば4時間)かかる。このように遅い始動は、装置に対する熱応力を最小にするために構成されたものである。最小の熱応力により装置の部品の寿命が長

くなる。これは経済的および安全の観点から望ましい。熱応力により弱くされる部品は安全性を損ねたり、誤動作をさせたりする傾向が増大する。

第1～11図を参照して始動動作を以下に説明する。

プロセスの最初、すなわち、弁V1までの前処理、を標準大気圧(760トル)で行う。半導体処理装置1から出る管90がポンプP7へ連結される。このポンプは原料を半導体処理装置1からオゾン破壊装置2を通つて、廃棄酸化体溶液試験モジュール3へ送る。ろ過装置6から出た入力管101がポンプP1へ連結される。このポンプは廃棄酸化体溶液試験モジュール3から入力ろ過器F14と入力弁V9を通じて送る。希望量の原料を管101を通じてフラスコF1へ送る。原料を加熱装置H1により175℃(340°F)の範囲の温度まで加熱した後で、原料を管102と弁V1を通じて第1の蒸留容器D1へ送る。

原料を蒸留容器D1へ送つたら、弁V1を閉じて加熱装置H2により原料の温度を175℃(347

F)より高い動作温度まで徐々に上昇させる。蒸留容器D1における加熱中に、真空ポンプ装置12(真空発生手段)が真空ポンプP5により圧力を低下させる。この圧力低下および加熱と同時に、コイル275と、管114aおよび114bと、熱交換器手段HE2を含む油冷媒装置を始動させて、約105℃(221°F)の動作温度まで上昇させる。

真空ポンプP5は凝縮装置C1とスラッジ塔255を介して、蒸留容器D1とD2の内部を真空にする。スラッジ塔255は、第6図、第7図、第8図に示すように、ノード2において真空ポンプ装置12へ連結される。バージ塔F4が、第6図および第8図に示すように、ノード2において弁V14を介して真空ポンプ装置12へ連結される。第8図および第9図に示すように、前製品フラスコF2がノード3において弁V18を介して真空ポンプ装置12へ連結される。蒸留容器D1、D2と、凝縮装置C1と、スラッジ塔225との内部を真空にする作業中は、弁V1、V4、CV1を閉じる。蒸留容器D1の内部に廃棄酸化体溶液を入れた後で、弁

V1を閉じてその蒸留容器の内部を真空にできるようにする。同様に、蒸留容器D1とD2の内部を真空にしている間は、弁V11、V12、V17、V5(およびCV2)、V13、V15は通常閉じられる。蒸留容器D2の内部は、管104と、凝縮装置C1と、管110と、スラッジ塔255とを用いて真空にし、蒸留容器D1の内部は管103とスラッジ塔255を介して真空にする。下記のように指定された動作レベルの真空が発生された後で、標準的な動作モードにおいて装置を使用できる。

B. 標準的な動作モード

次に、第1～11図を参照して標準的な動作モードを説明する。

管90からの原料は第II部のA(始動)で説明したようにして送られる。すなわち、原料をオゾン破壊装置2を通じてポンプ送りする。半導体処理装置1における処理の後でも残っているオゾンがそのオゾン破壊装置で破壊される。それから、その原料を廃棄酸化体溶液試験モジュール3を通じて送り、H₂SO₄の濃度と、ふつ化物、塩化物、

金属その他のイオン含有率の試験を行う。廃棄酸化体溶液が所定の規格に合わないとする、弁V23を閉じて、原料を重力により、開かれている弁V24を通じて外部廃棄装置4へ送る。廃棄酸化体溶液が所定の仕様に適合したとする、弁V23を開き、弁V24を閉じて、この実施例においては、その廃棄酸化体溶液をふつ化物除去装置5へ送る。そのふつ化物除去装置5においてふつ化物が除去される。たとえば、ふつ化物除去装置5は活性化されたアルミナ粒子の充填された床であつて、市販されている。次に、廃棄酸化体溶液をろ過装置6を通じて送り、大きな粒子を除去する。次に、この原料すなわち廃棄酸化体溶液をポンプで蒸留容器F1へ入口弁V9を通じて送る。入力ろ過器F14が、実際の蒸留操作の前に、100ミクロンより大きい粒子のほとんどを除去する。

蒸留容器F1の原料保持器を標準大気圧に維持し、約175℃(347°F)の温度まで加熱する。蒸留容器F1に設けられている温度センサを連続的に監視し、蒸留容器F1を囲んでいる加熱装置

H1 (たとえば加熱マントル) を制御することにより、温度をこの範囲内に維持する。弁V1と管102を通つて原料を第1の蒸留容器D1に集める。蒸留容器D1が充された後で弁V1を閉じ、蒸留容器D1の中の真空を安定させることができるようにする。この第1の蒸留容器D1の内部では、温度が149~204℃(300~400°F)の範囲に維持され、動作圧力が5~25トルの範囲に低下せられる。

第1の蒸留容器D1の内部においては、水のような低沸点化合物と、減少させられなかつた化合物とが酸から分離される。蒸留容器D1に取付けられている蒸留塔DC1の中に塔充填手段PM1(たとえば、ラシングリングのようなガラス環またはガラスビーズ)が充填される。蒸留容器D1の中の混合物を加熱すると、水が沸騰して、蒸留容器D1の充填されている塔の中を上昇し、酸霧除去装置M1を通つてから1番上の出口から管103の中に入る。しかし、 H_2SO_4 と H_2O が塔の中に上昇するにつれて、その H_2SO_4 と H_2O は、充填

運転できるようにする。圧力が低くなると製品ガスの密度も低くなる。温度が下ると H_2SO_4 の化学的活性とより重いスラッジの化学的活性の差が大きくなる。2つの活性の差が大きくなると、製品の純度も高くなる。ガスの密度したがつて粒子(たとえば粒子状汚染物)の最終速度が低くなり、粒子が液相から逃れる性能が低くなる。したがつて、粒子は蒸留容器D2内の蒸留混合物内に残る。蒸留混合物中の粒子に加えて、スラッジはより高い温度で沸騰する(金属)化合物を含む。それらの金属化合物は温度変化に対する依存性が非常に大きい。したがつて、圧力が低くなると、スラッジの沸点と H_2SO_4 の沸点は異なる割合で変化する。この異なる依存性のために、希望の H_2SO_4 を金属化合物汚染物質から分離する性能を高くする。

蒸留容器D2内の H_2SO_4 が気体(g)に変えられ、その H_2SO_4 (g)は、蒸留容器D2にかぶせられている蒸留塔DC2の中と酸霧除去装置M2の中を上昇する。 H_2SO_4 (g)は蒸留塔DC2から管

されている蒸留塔DC1の最上部における入口管23aを通じて滴下される脱イオン水に混合され、それにより H_2SO_4 を蒸留容器D1内の蒸留混合物中に再凝縮させる。酸が希望の濃度(たとえば97%)に達した後で弁V2を開き、蒸留混合物を管107と弁V2を通つて、より大きい第2の蒸留容器D2の中に排出させる。この蒸留容器D2においては次の工程が開始される。蒸留容器D2の後で弁V2を閉じる。第2の蒸留容器D2が約190~218℃(375~425°F)のより高い温度範囲と、約5トルのより低い圧力に維持される。蒸留容器D2を囲む加熱装置H3に加えて、蒸留容器D2の中にいくつかのより小型の加熱装置H4a~H4cを設ける。蒸留混合物をより効率的に攪拌するために、蒸留容器D2の中に攪拌機ST1も含まれる。

2回目の蒸留においては、高純度の H_2SO_4 を蒸留する。沸点がより高い化合物(たとえば重金属)は蒸留容器D2の底に保持される。

とくに蒸留容器D2の内部圧力が低くなると、 H_2SO_4 の沸点が下つて、装置をより低い温度で

104を通つて第1の凝縮装置C1の中に入る。そこで気体の H_2SO_4 は高純度の液体 H_2SO_4 に凝縮する。その液体 H_2SO_4 は第1の凝縮装置C1のより低い容器へ流れこむ。しかし、製品の温度は室温をこえて上昇を続け、製品は、凝縮装置C1から管106を通つて蒸留容器F2の中に排出されるまで凝縮装置C1の中に残る。蒸留容器F2の内部が真空である時だけ凝縮装置は通常排出される。したがつて、任意の製品が常に蒸留器F2の中へ排出されたとなると、蒸留容器F2の中のその製品は真空中にある(弁V18は開かれ、弁V17とCV2およびV5は閉じられる)。蒸留容器F2の中が真空にされた後で弁V4が開かれると、凝縮装置C1内の製品は(重力送りにより)排出される。蒸留容器F2が希望のレベルまで充された後で、弁V4とCV1が閉じられる。製品は蒸留容器F2から重力により排出され、その間も(弁V4が閉じられていると仮定して)弁V7を開くことにより蒸留容器F2の中の圧力を大気圧に戻す。希望量の製品を蒸留容器F2から管111と弁V5、

CV2を通じて戻した後で、蒸留容器F2の内部を減圧して再び真空にする（弁V17とCV2およびV5を閉じ、弁18を開くことにより）。

蒸留容器D2の中に残っている蒸留混合物を管105と弁V3を通じてスラッジ塔255へ連結する。蒸留容器D2を空にすることをオペレータが希望する時は、弁V3を開くことにより蒸留容器D2に残っているスラッジおよび他の物質が蒸留容器D2から出て、管105の中を流れ、スラッジ塔255の下部の熱交換器手段HE1に入る。正常運転中に弁V3を少し開いたままにして、蒸留容器D2を徐々に連続して排出することによつて、製品の純度を更に高くできる。水およびその他の低沸点化合物を蒸留容器D1から管103を通じてスラッジ塔255へ送る。スラッジ塔255は凝縮装置C1から管110を通じて入力を受け、かつ蒸留容器D1の気体出口から管103を通じて入力を受ける。蒸留容器D1からの水は蒸留容器D2からのスラッジを薄める。

薄められたスラッジは、弁V11を開くことによ

る。バージ塔F4が真空にされている間に弁V11を開くと、スラッジ塔255からの薄められたスラッジが、重力により管109の中を流れてバージ塔F4に入る。典型的には、薄められたスラッジがいくらかスラッジ塔255に残つてコイル256を覆うように、バージ塔F4はスラッジ塔255に対して位置させられる。希望量の薄められたスラッジをバージ塔F4の中に排出した後で、弁V11を閉じる。

蒸留を行つている間に、弁V12とV13を開き、弁14を閉じる（弁V11はもちろん閉じられる）ことによりバージ塔F4を排出できる。バージ塔F4からの薄められたスラッジはポンプP3により廃物収集タンクへ送られる。

スラッジ塔255を通つて滴下させられる（逆流させられる）薄められた酸（薄められたスラッジ）は、蒸留容器D2内の真空圧を含めて、蒸留装置内の真空圧に衝撃を加える。とくに、スラッジ塔255を滴下する（逆流する）薄められたスラッジの量と温度は、真空圧の最低限度を設定する。逆

りスラッジ塔255が排出されるまで、スラッジ塔の底の熱交換器手段HE1の中に留まる。典型的には弱酸である薄められたスラッジは、そのスラッジを管108（および開かれていゝる弁V10）を通じてポンプP2により少しずつ送ることにより、スラッジ塔255を通じて再循環させられる。薄められたスラッジは入口管23bと吸収塔AD1の充填物質PM2を通つて滴下すなわち少しずつ流され、熱交換器手段HE1へ戻る。スラッジ塔255の中を薄められたスラッジを滴下させることにより、どの蒸気も吸収して、その蒸気をスラッジ塔255の中に保持する。熱交換器手段HE1のコイル255はスラッジ混合物を冷却し（冷却水を加熱する）、それにより、熱交換器手段HE2の管状殻を流れる水を加熱する傾向がある。

蒸留を行つている間に、真空にされているバージ塔F4を（重力送りで）充填することにより、スラッジ塔255は排出される。正常な蒸留運転中は、弁V14を開き、弁V12、V13、V15を閉じることにより、バージ塔F4は真空状態に保たれ

流の与えられた温度のある点までは、逆流の量が増すと真空圧をより低くできる。したがつて、とくに蒸留容器D2の内部の真空圧を前記レベルにできるように、逆流の量とポンプP2を調節すべきである。スラッジ塔255内の逆流の温度は、真空圧に最低限度を設定することにより、真空圧により大きい衝撃を加える。逆流の与えられた濃度および圧力において、スラッジ塔255を流れる逆流の温度をより低くすると、より低い真空圧を得ることができる。実際には、熱交換器手段HE1の中を流れる冷却水の温度と、その熱交換器手段HE1の寸法とを制御することにより、逆流の温度を大きく制御できる。スラッジ塔255内の薄められた酸の逆流は、蒸留装置内の最低真空圧を安定させる手段として機能する。あるいは、スラッジ塔255の中の希釈された酸の逆流の代りに、スラッジ塔255の最上部の近くに設けられる凝縮コイルを用いることができる。そのコイルは最低圧力を安定させる手段として機能する。内部を冷媒が流れるそのコイルは、充填材AD1の代り、および

逆流入力23bの代りに、スラッジ塔255の最上部近くに設けることができる。凝縮コイルは希釈酸の逆流と同様に作用する。とくに、(スラッジ塔255内の薄められた酸の与えられた濃度に対して)コイルの温度をより低くすると、より低い(最低)真空圧を得ることができる。

C. 品質保証

次に、第4図と第9図を参照して、インライン品質保証ループについて説明する。インライン品質保証装置13(第1図)は、汚染物質を取扱う可能性が高くなる、受けタンクT2から液体製品を取出すのではなくて、蒸留塔から直接サンプリングするために、正確な粒子数(BB1)を得るための最も信頼できるやり方である。

前製品フラスコF2に受ける製品は温度センサT15とレベルセンサL5で監視する。前製品フラスコF2内の希望の製品レベルが達成されると、いくつかの製品が弁CV2とV6を通つて品質保証ループ内へ排出される。十分な量の製品が弁V6を通ると、その弁V6は閉じられ、通常の粒子カ

により得られる。超純粋な H_2SO_4 が、上記の通常の手段により製品収集タンク14から管116を通じて供給される。そこから、超純粋の H_2SO_4 はオゾン添加モジュール16を通つて流れる。オゾン添加モジュール16においては、好適な実施例において溶液を飽和させるために十分な量のオゾンが超純粋な H_2SO_4 へ注入される。あるいは、半導体製造法の要求に応じて、より少量のオゾンを加えることができる。それから、超純粋な H_2SO_4 とオゾンを含んでいる酸化体溶液が管117を通つてオゾン添加モジュール16を出て、前処理モジュール21を通つて半導体処理装置1へ送られ、または半導体処理装置1へ直接送られる。上記のように、オゾンは半導体処理装置1において超純度 H_2SO_4 に初めに混合できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は廃棄酸化体溶液再処理装置のブロック図、第2a図は本発明の好適なオゾン破壊装置の詳しい表現、第2b図はオゾン破壊装置の別の実施例を示し、第3図は廃棄酸化体溶液試験モジュ

ールBB1と、通常の密度モニタBB3と、最後に通常の金属イオン測定器(たとえばイオンクロマトグラフBB2)とにより製品は処理される。

純度が希望の仕様内にあれば、弁V6を閉じ、弁V5とCV2を開いて、前製品フラスコF2内の製品を管111と、弁V7と、管112とを通じて製品収集タンク14の中に排出する。

D. リサイクリング

品質保証装置13により決定された純度が希望の仕様内になければ、前製品フラスコF2内の製品が、弁V8を開き、弁V7を閉じたままとすることにより、管111と113を通つて送り管101へリサイクルされる。これにより、要求純度規格に適合しない製品を蒸留プロセス中でリサイクルさせることができる。

E. オゾンの発生と導入

半導体処理装置1においてストリッピング作業すなわち洗浄作業に用いられる精製された酸化体溶液は、タンク14からの精製された H_2SO_4 にオゾン発生装置15からのオゾンを混合すること

ールの詳細図、第4図は蒸留前の予備的準備装置の詳細図、第5図は二重蒸留装置の詳細図、第6図は汚染された酸のために用いられる装置の詳細図、第7図は本発明の装置における冷却装置の詳細図、第8図は真空ポンプ装置の詳細図、第9図は製品除去および品質保証ループのブロック図、第10図はオゾン発生装置の詳細図、第11a図および第11b図はオゾン添加モジュールの好適な実施例と別の実施例のそれぞれの詳細図である。

2・・・オゾン破壊装置、3・・・廃棄酸化体溶液試験モジュール、4・・・外部廃棄装置、5・・・ふつ化物除去装置、6・・・戸過装置、8・・・入口部、9・・・製品蒸留部、10・・・廃物除去装置、11・・・冷媒装置、12・・・真空ポンプ装置、13・・・品質保証装置、14・・・タンク、15・・・オゾン発生装置、16・・・オゾン添加モジュール。

特許出願人 アラメダ・インストラメンツ・インコーポレーテッド

代理人 山 川 政 樹

図面の浄書(内容に変更なし)

FIG 1

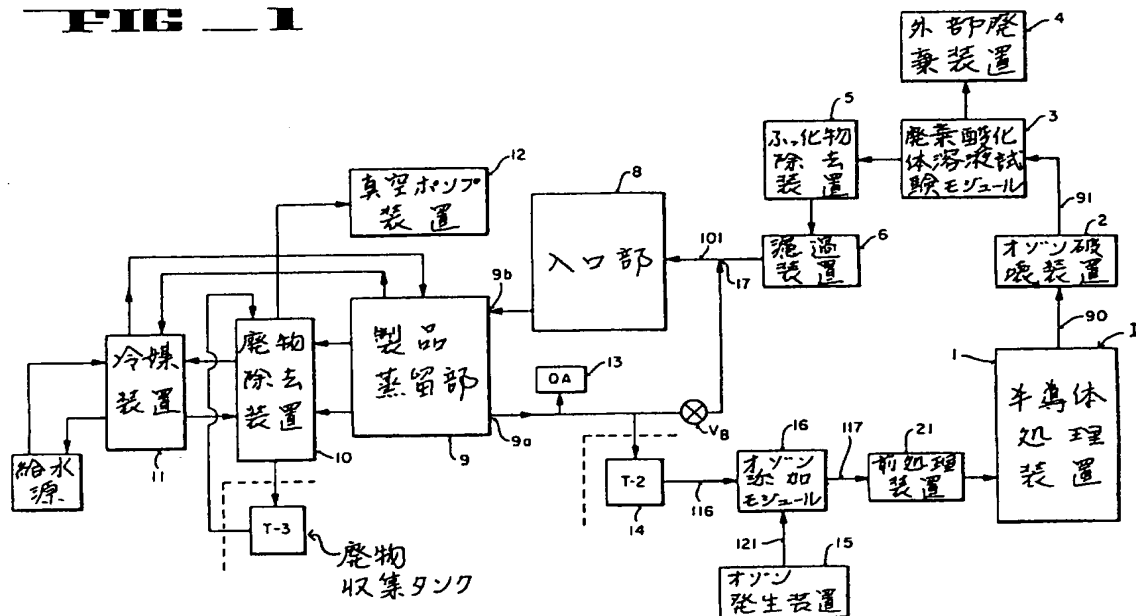


FIG 2A

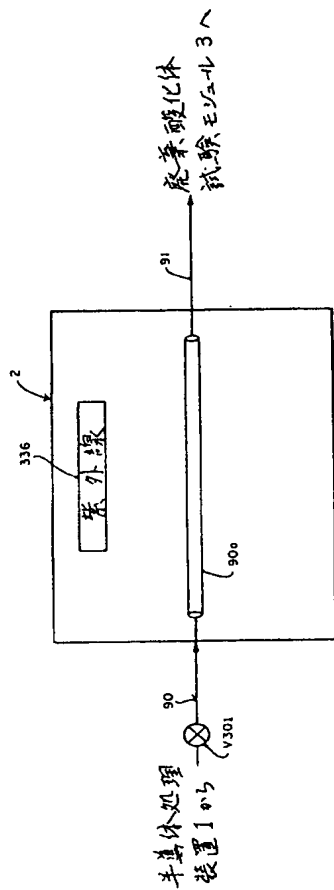


FIG 2B

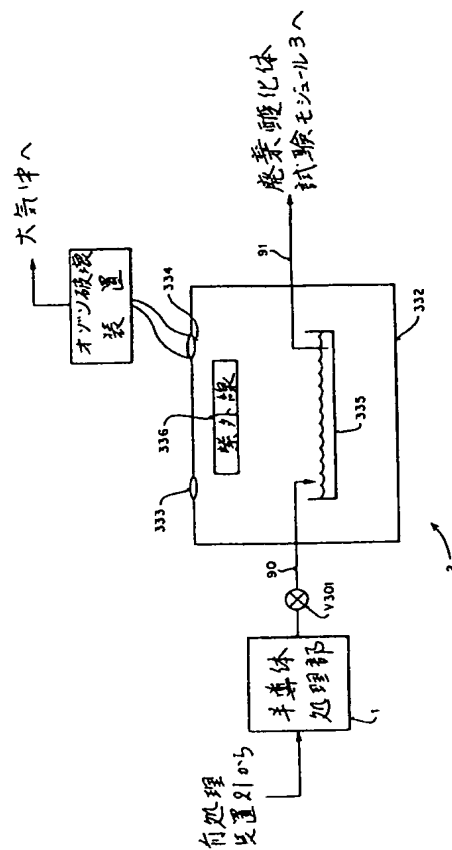


FIG - 3

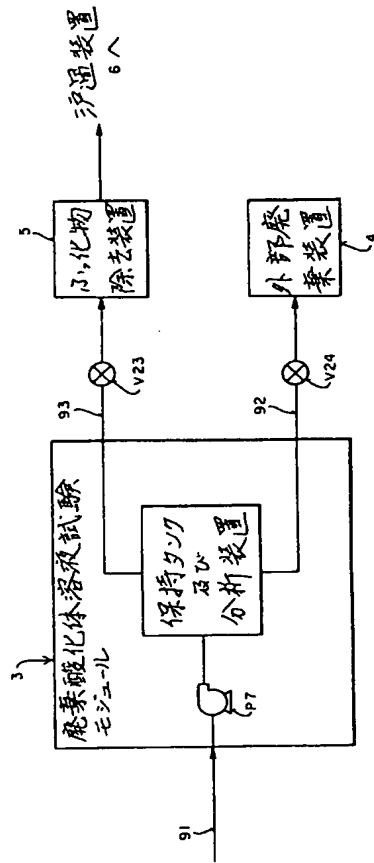


FIG - 4

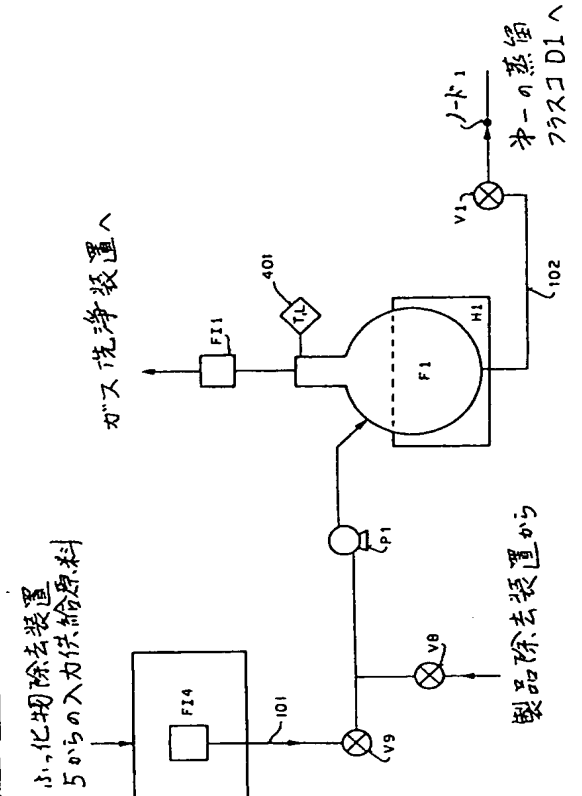


FIG - 5

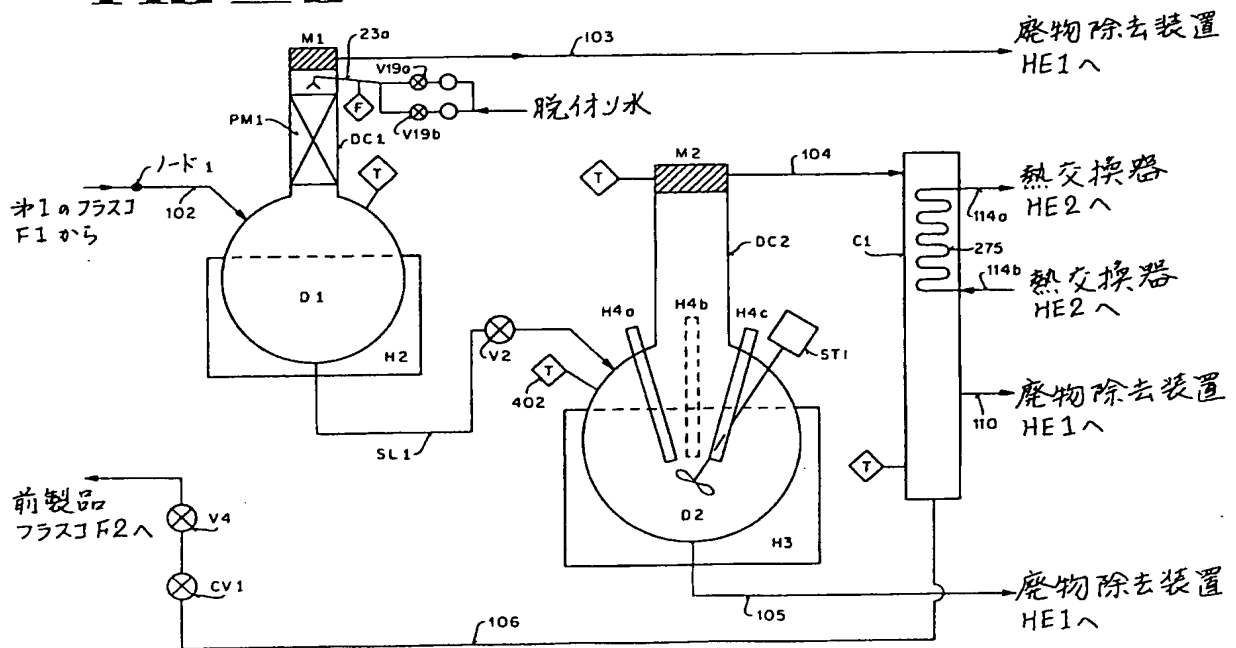


FIG 6

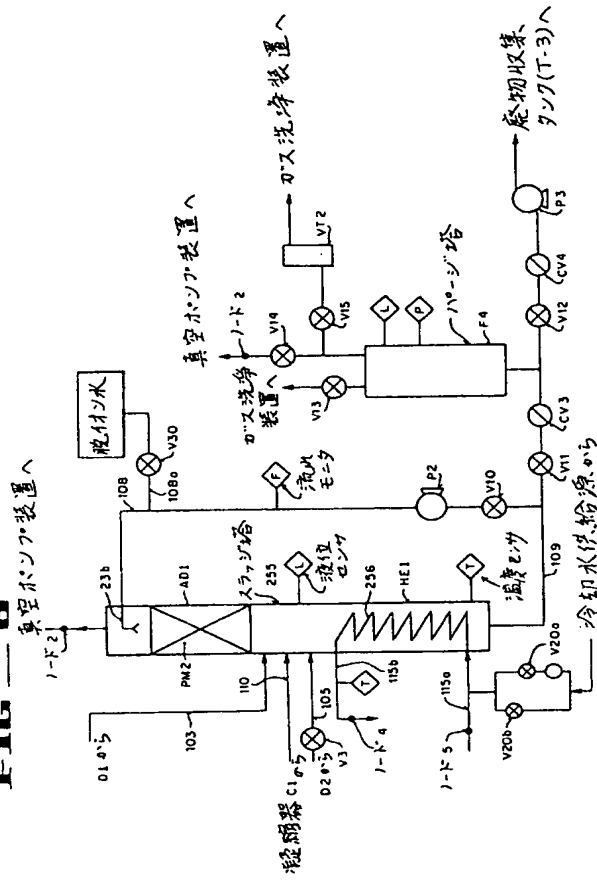


FIG 11

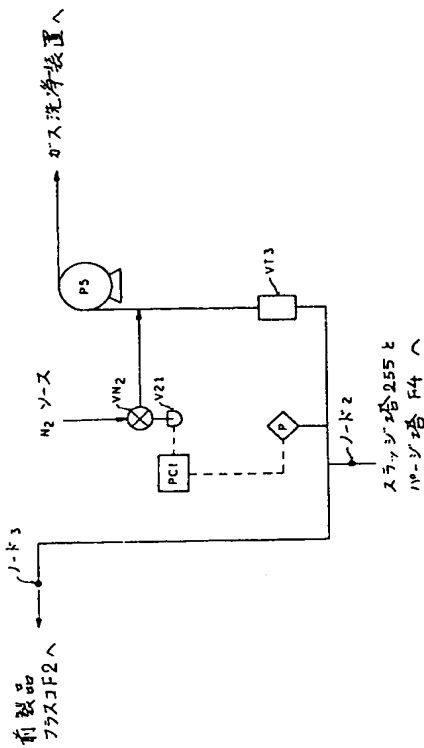


FIG 7

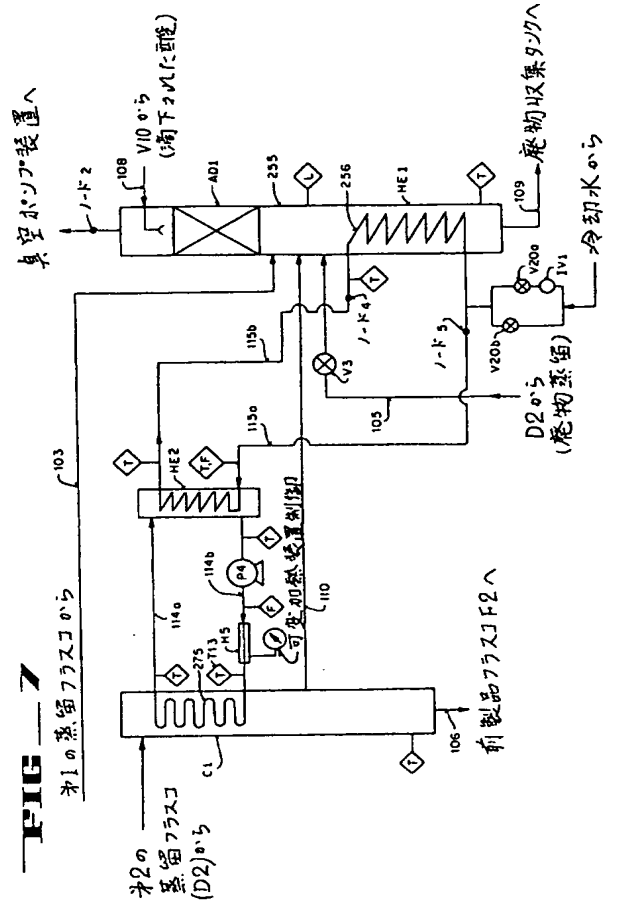


FIG 9

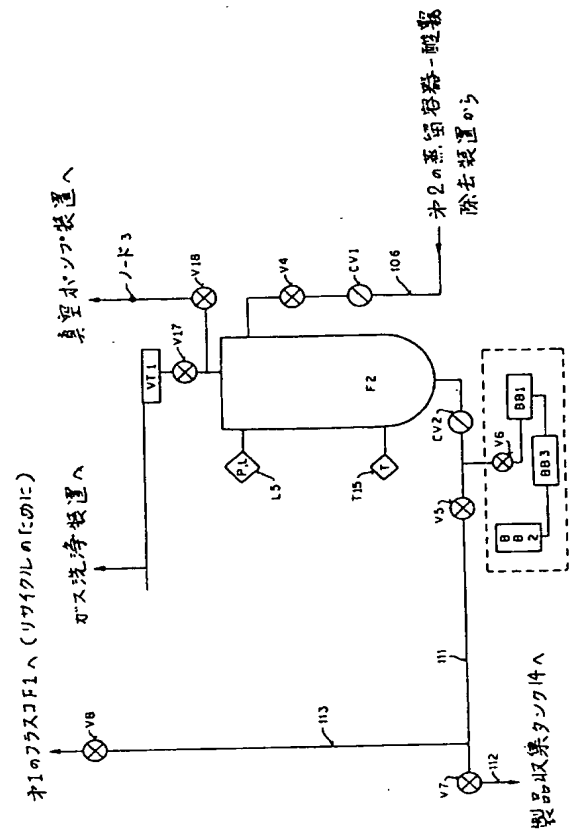


FIG 10

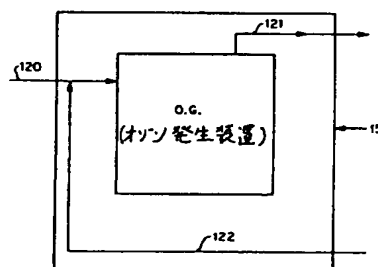


FIG 11A

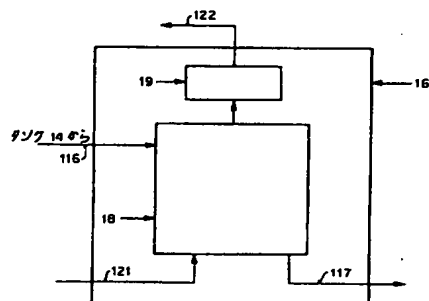
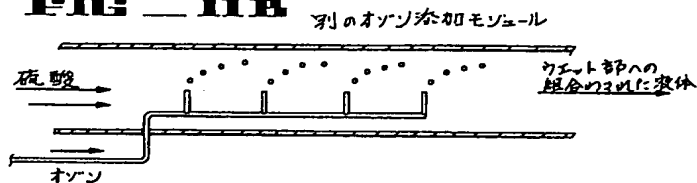


FIG 11B



手続補正書(方式)

特許庁長官殿

平成 2 年 12 月 20 日

1. 事件の表示

平成 2 年 特許 願 第 221440 号

2. 発明の名称

処理センターにおいて化学的処理に用いられる硫酸およびオゾンで
酸化された有機物を酸化分解液を化学的に精製する
装置の改良方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許 出願人

名称(氏名) アラマ・インストラメン・インコーポレーテッド

4. 代理人 〒100 居所

東京都千代田区永田町2丁目4番2号
秀和信池ビル 8 階
山川国際特許事務所内
電話 (580) 0961 (代表)
FAX (581) 5754

氏名 (6462) 弁護士 山川 政 佳

5. 補正命令の日付

平成 2 年 11 月 27 日

補正により増加する発明の数

6. 補正の対象

- (1) 願書の出願人の欄
- (2) 明細書
- (3) 図面
- (4) 特許状

7. 補正の内容

- (1) 別紙願書の添付
- (2) 明細書の添付(内容に要する)
- (3) 図面の添付(内容に要する)
- (4) 別紙の添付

方式 (広義)